



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 07 018 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
C 07 D 307/89
// B01J 23/22

⑳ Aktenzeichen: 198 07 018.7
㉔ Anmeldetag: 19. 2. 98
㉕ Offenlegungstag: 27. 8. 98

DE 198 07 018 A 1

③① Unionspriorität:
9700655 25. 02. 97 SE

㉗ Anmelder:
Neste Oy, Espoo, FI

㉘ Vertreter:
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 81679
München

㉚ Erfinder:
Lindström, Jan, Nol, SE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid

⑤⑦ Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch katalytische Gasphasenoxidation von o-Xylol oder Naphthalin in Gegenwart eines Katalysators beschrieben, wobei die Umsetzung in mindestens zwei getrennten Reaktoren durchgeführt wird. Beim ersten Reaktor handelt es sich um einen salzgekühlten Hauptreaktor und beim zweiten Reaktor um einen Nachreaktor ohne Kühleinrichtung, der den gleichen Katalysator wie der erste Reaktor oder einen unterschiedlichen Katalysator enthält, wobei der Einsatzmaterialstrom in den Nachreaktor nur aus dem gasförmigen ausströmenden Produkt aus dem ersten Reaktor besteht und der Gasstrom im zweiten Reaktor von oben nach unten ohne Salzbadkühlung erfolgt.

DE 198 07 018 A 1



Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch partielle Oxidation von o-Xylol oder Naphthalin.

5

Hintergrund der Erfindung

Phthalsäureanhydrid wird großtechnisch durch Gasphasenoxidation von o-Xylol hergestellt, indem man das o-Xylol/Luft-Gemisch durch einen Röhrenreaktor leitet, wobei die Rohre mit Katalysator gefüllt sind, der Vanadiumpentoxid und Titanoxid enthält. Bei der partiellen Oxidation von o-Xylol oder Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid ist es sehr wichtig, eine möglichst hohe Kohlenwasserstoffbeladung zu erreichen, wobei das aus den Reaktoren austretende Produkt immer noch eine gute Qualität aufweisen soll.

Um den Katalysator zu optimieren, ist es sehr wichtig, die Reaktion so zu steuern, daß eine möglichst hohe Kohlenwasserstoffbeladung (g/Nm^3) in ein Produkt von bestmöglicher Qualität in möglichst hoher Ausbeute umgewandelt wird. Je nach dem Typ des Katalysators (Aktivität und Selektivität) variieren die Möglichkeiten bei handelsüblichen Katalysatoren recht stark. Sämtliche verfügbaren Katalysatoren basieren auf Vanadiumpentoxid, wobei verschiedene Moderatoren verwendet werden, um unterschiedliche Katalysatoren zu einer unterschiedlichen Wirkungsweise in bezug auf Empfindlichkeit, Aktivität und Selektivität zu veranlassen.

Zur Steuerung der Umsetzung und der Aktivität des Katalysators ist es sehr wichtig, das Salzbad auf der richtigen Temperatur zu halten. Dieses Salzbad umströmt die Rohre, um die im Innern der Rohre, die mit dem Katalysator gefüllt sind, entstandene Reaktionswärme abzuführen. Normalerweise liegt die Temperatur des Salzbad während der Lebensdauer des Katalysators im Bereich von 370 bis 400°C. Um ein hochwertiges Produkt zu erzeugen, muß die Reaktion im Innern der Rohre auf einem recht hohen Temperaturniveau (450 bis 470°C) gehalten werden, was bedeutet, daß eine Menge von Nebenprodukten entsteht (insbesondere Oxidationsprodukte, wie CO, CO₂ und Maleinsäureanhydrid), die bei dieser Umsetzung, bezogen auf das Gewicht, die stärksten Verunreinigungen darstellen. Diese Tatsache führt zu einer Verringerung der auf den Kohlenwasserstoff bezogenen Ausbeute an Phthalsäureanhydrid. Ferner ist es bei diesen hohen Temperaturen sehr schwierig, die Reaktion "stationär" zu halten und die Reaktionsbedingungen zu optimieren.

Im Verlauf der letzten Jahre ging die Entwicklung zu höheren Kohlenwasserstoffbeladungen (g/Nm^3), während die Reaktoren aber immer noch im wesentlichen wie in der Vergangenheit konzipiert sind. Die Katalysatorhersteller haben versucht, diese höheren Beladungen durch Veränderungen der Rezepturen auszugleichen.

Es wurden neue Katalysatoren eingeführt, die in bezug auf die Aktivität in der Weise gespalten sind, daß die Reaktion (Temperaturprofil) stärker über die Reaktionsrohre verteilt ist, daß aber die Reaktion sehr empfindlich gegenüber Variationen ist und selbstverständlich sehr stark von der Qualität des Katalysators (Aktivität, Selektivität) abhängt. Dies bedeutet, daß es heutzutage sehr schwierig ist, die Reaktoren mit hoher Beladung und unter Erzielung eines qualitativ hochwertigen Produkts zu betreiben, da die Oxidationsempfindlichkeit zugenommen hat.

Eine weitere Möglichkeit zur Überwindung der Schwierigkeiten besteht in der Verwendung von zwei oder mehr Reaktoren anstelle eines einzigen Reaktors. Diese Lösung wird in EP-A-0 686 633 vorgeschlagen. Gemäß dieser Anmeldung werden zwei Reaktoren eingesetzt. Dabei wird die Gaszusammensetzung am Einlaß des ersten Reaktors auf den Bereich der unteren Entflammargrenze eingestellt, während die Gaszusammensetzung am Einlaß des zweiten Reaktors näher auf den Bereich der oberen Grenze der Entflammbarkeit eingestellt wird. Bei beiden Reaktoren und insbesondere beim zweiten Reaktor handelt es sich vorzugsweise um Röhrenreaktoren, die durch Kreislaufführung von geschmolzenem Salz gekühlt werden. Die Rohre des zweiten Reaktors sind erheblich länger als die Rohre des ersten Reaktors. Die Reaktoren werden so betrieben, daß das aus dem ersten Reaktor ausströmende Produkt noch mit Einsatzmaterial versetzt wird und das Gasgemisch sodann in den zweiten Reaktor geleitet wird. Die Bereitstellung von zwei Reaktoren, die beide mit Salz gekühlt sind, führt zu hohen Investitions- und Betriebskosten, wobei außerdem bei vorhandenen Anlagen der verfügbare Platz häufig beschränkt ist.

Ferner wird Bezug genommen auf EP-A-0 453 951, gemäß der der Reaktor in zwei oder mehr aufeinanderfolgende Reaktionszonen unterteilt wird, wobei in den einzelnen Zonen gleiche oder unterschiedliche Katalysatoren verwendet werden. Ferner ist in der AT-Anmeldung 92 01 926 eine zweite Reaktionszone beschrieben. In diesem Fall ist die durch diese Konstruktion erzielte Wirkung unzureichend, so daß speziell gefertigte Bienenwaben-Katalysatorstrukturen erforderlich sind.

Erfindungsgemäß wurde ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid aufgefunden, bei dem zwei Reaktoren in unterschiedlicher Weise eingesetzt werden. Somit betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch eine katalytische Gasphasenoxidation von o-Xylol oder Naphthalin in Gegenwart von Vanadiumpentoxid als Katalysator. Die Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in zwei getrennten Reaktoren durchgeführt wird, wobei es sich beim ersten Reaktor um einen salzgekühlten Reaktor handelt und der zweite Reaktor den gleichen oder einen anderen handelsüblichen Katalysator wie der erste Reaktor enthält, wobei der in den zweiten Reaktor eingespeiste Strom nur aus dem Gasstrom, der aus dem ersten Reaktor austritt, besteht und der Gasstrom im zweiten Reaktor ohne Kühlung mit einem Salzbad von oben nach unten fließt.

Beim zweiten Reaktor oder Nachreaktor handelt es sich um einen Festbettreaktor, der adiabatisch mit dem gleichen Katalysatortyp wie der Hauptreaktor oder mit einem unterschiedlichen Katalysatortyp betrieben wird. Durch Anwendung der Nachreaktortechnik kann die Reaktion im Hauptreaktor so gesteuert werden, daß selbst bei sehr hohen Beladungen optimale Bedingungen erreicht werden. Gleichzeitig werden unerwünschte Reaktionsprodukte des Hauptreaktors im Nachreaktor adiabatisch umgewandelt und auf ein festgelegtes Niveau beschränkt (der Phthalidanteil nimmt ab und einige der Aromaten werden verbrannt).

Auf diese Weise ist es möglich, den Zustand im Oxidationsverfahren zu verändern, so daß sich verschiedene wichtige Vorteile erzielen lassen. Durch Verwendung des Nachreaktors läßt sich eine sehr hohe Beladung des Oxidationssystems erreichen, da der Hauptreaktor durch Senkung der Reaktortemperatur bei Bedingungen unterhalb der Oxidation betrie-



ben werden kann. Die Menge des gebildeten Phthalids ist höher, kann jedoch im Nachreaktor auf extrem geringe Konzentrationen gedrückt werden. Eine niedrigere Salzbadtemperatur im Hauptreaktor ergibt eine bessere Temperaturkonfiguration über die Reaktionszone hinweg, so daß heiße Temperaturstellen vermieden werden, was die Verbrennung von o-Xylol zu CO und CO₂ vermindert. Durch Verwendung eines Nachreaktors werden die Produktqualität und die Ausbeute verbessert sowie die Lebensdauer des Katalysators verlängert. Ferner ist es wichtig, darauf hinzuweisen, daß durch Verwendung eines verbundenen Nachreaktors außerhalb des Hauptreaktors sich nicht nur eine kostengünstige Möglichkeit ergibt, die vorerwähnten Vorteile zu erreichen, sondern daß sich auch erhebliche Vorteile ergeben, wenn Modifikationen erforderlich sind. Somit ist es einfach, den Reaktor zu umgehen und zu stoppen sowie Veränderungen vorzunehmen, z. B. eine unterschiedliche Höhe des Katalysatorbettes oder eine Änderung des Katalysatortyps. Diese Vorgänge können innerhalb sehr kurzer Zeit (<12 h) vorgenommen werden. Wird nur ein Reaktor verwendet, werden mehrere Tage zu dessen Abkühlung und mehrere Tage zu dessen Wiedererwärmung benötigt. Somit ergeben sich geringe Produktionsverluste, wenn im Nachreaktor Modifikationen erforderlich werden.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

Das Einsatzmaterial für die Herstellung von Phthalsäureanhydrid ist o-Xylol, Naphthalin oder ein Gemisch aus o-Xylol und Naphthalin. Die für die Umwandlung des o-Xylols zu Phthalsäureanhydrid erforderliche Oxidationsluft wird aus der Atmosphäre angesaugt und im Oxidationsluftfilter filtriert. Die saubere Luft wird in einem Gebläse bis zu dem Druck komprimiert, der den Strömungswiderstand der Anlage darstellt.

Die Oxidationsluft wird auf etwa 180°C vorerwärmt und sodann mit Einsatzmaterial in Konzentrationen bis zu 90 g o-X/Nm³ Luft beladen. Die Luftgeschwindigkeit beträgt typischerweise 4 Nm³ pro Reaktorrohr und Stunde.

Das o-Xylol wird in einen Mischer spezieller Bauart mittels Sprühdüsen in einem Venturi-Rohr eingespritzt und mit der Prozeßluft vermischt, wobei das Venturi-Rohr so angeordnet und konstruiert ist, daß sich eine optimale Verteilung und Verdampfung des o-Xylols im Luftstrom ergibt.

Die Vorrichtung zur Handhabung des explosiven Gemisches ist so konstruiert und mit Sicherheitseinrichtungen ausgerüstet, daß eine Schädigung von Ausrüstung oder Personal ausgeschlossen werden kann, sollte es zu einer Deflagration kommen. Die Anlage ist so konstruiert, daß ein Entzünden von entflammbarem Material äußerst unwahrscheinlich ist.

Nach dem Mischvorgang gelangt das Einsatzmaterial/Luft-Gemisch in den Reaktor vom Röhrentyp. Die Reaktorrohre sind mit Katalysator gefüllt, bei dem es sich um Katalysatorringe handelt, die mit Vanadiumpentoxid und Titandioxid beschichtet sind. Der Reaktor wird durch eine zirkulierende Salzsämelze, die zur Temperaturregelung dient, gekühlt. Das Salzbad wird in einem Salzbadkühler unter Dampfbildung gekühlt.

Die Reaktionstemperatur im Innern der Rohre wird auf einem hohen Niveau gehalten, um ein Produkt von hochwertiger Qualität zu erzeugen. So liegt die Reaktionstemperatur während der Lebensdauer des Katalysators normalerweise im Bereich von 450–470°C. Der zweite erfindungsgemäße Reaktor macht es möglich, die Temperatur im ersten Reaktor in Richtung zu Unteroxidationsbedingungen zu senken, was bedeutet, daß die Salzbadtemperatur etwa 5–10°C unter den Normalbedingungen liegt. Somit wird die Reaktionstemperatur im Innern der Reaktionsrohre um 40–50°C gesenkt, was die Bedingungen in der Reaktionszone stabilisiert, wobei es aber gleichzeitig zur Bildung von unerwünschten Reaktionsprodukten, wie von Phthalid, bis zum 10-fachen des Normalwerts (0,1 bis >1,0 Gew.-%) kommt. Die Möglichkeit zur Steuerung der Dauer der Arbeitsweise in Unteroxidation besteht darin, daß Reaktionsgas mit der sogenannten "o-Xylol-Verschiebung" zu steuern, was bedeutet, daß nicht-umgesetztes o-Xylol den Hauptreaktor passiert. Wenn die o-Xylol-Konzentration einen Wert von >100 ppm erreicht, ist man nahe an der Grenze. Dieses aus dem Hauptreaktor kommende Reaktionsgas enthält einen vergleichsweise geringen Anteil an Überoxidaionsprodukten (MA, CO_x), jedoch einen hohen Anteil an Unteroxidaionsprodukten, wie Phthalid.

Das aus dem Reaktor ausströmende Gas durchläuft den Nachreaktor, der ohne Kühlung eingesetzt wird. Vor dem Eintritt in den zweiten Reaktor soll das Gas heruntergekühlt werden, um den adiabatischen Temperaturanstieg zu steuern, der durch Reaktion im adiabatischen Nachreaktorbett erfolgt. Besonders wichtig ist die Kühlung des Gases am Ende der Lebensdauer des Katalysators, wenn die Temperatur des Reaktionsgases sehr hoch wird. Über etwa 420°C ergibt sich im Nachreaktor allmählich eine erhebliche Verbrennung von Phthalsäureanhydrid.

Daher wird gemäß einer Ausführungsform der Erfindung ein Kühler zwischen den Reaktoren eingesetzt, um die Temperatur zu steuern. Der Kühler kann ferner für die Temperaturregelung wertvoll sein, wenn im Hauptreaktor und im Nachreaktor unterschiedliche Katalysatorarten verwendet werden.

Im katalysatorhaltigen Nachreaktor findet die Umwandlung von Phthalid zu Phthalsäureanhydrid statt, und zwar zusammen mit anderen Reaktionen, wie einer Umwandlung von restlichen Anteilen an o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid, wobei auch einige Aromaten verbrannt werden. Ein untergeordneter Anteil an Phthalsäureanhydrid wird zu CO_x verbrannt, was bedeutet, daß die Ausbeute beim Durchlaufen des Nachreaktors sinkt, wobei aber die Ausbeute im Gas vor dem Nachreaktor höher als bei normalen Reaktoren ist, so daß man im Vergleich mit einem normalen Reaktor unter den gleichen Bedingungen am Ausgang des zweiten Reaktors eine Zunahme der Gesamtausbeute erreicht.

Die optimalen Bedingungen werden erreicht, wenn die adiabatische A-Temperatur im Nachreaktor je nach der Art des verwendeten Katalysators 10–20°C beträgt.

Beim Katalysator im Nachreaktor kann es sich um den gleichen Katalysator wie im Hauptreaktor oder um einen unterschiedlichen Katalysator handeln. Als Katalysator können normalerweise Katalysatoren vom Ringtyp mit einem Durchmesser von 7–8 mm verwendet werden. Der Katalysator wird auf einer perforierten Trägerplatte gepackt.

Der Strom des Gases in den erfindungsgemäßen Nachreaktor erfolgt von oben nach unten. Somit wird der Katalysator am Boden des Reaktors oder in der Nähe davon platziert, ohne daß die Gefahr besteht, daß Katalysator zusammen mit dem aus dem Reaktor ausströmenden Produkt aus dem Reaktor gelangt.

Im Anschluß an den Nachreaktor wird das ausströmende Produkt allmählich in geeigneter Weise gekühlt, beispielsweise indem man einen oder mehrere Gas/Öl-Austauscher und Gaskühler von röhrenförmiger Bauart, die Dampf erzeugen, verwendet.



Das die Gaskühler verlassende Reaktorausströmgas wird in Rippenrohr-Umschaltkühlern weiter abgekühlt, beispielsweise in mehreren parallel angeordneten Kühlern. Durch Abkühlen des Gases kommt es zu einer Desublimation des rohen Phthalsäureanhydrids an der Rippenoberfläche.

Jeder Umschaltkühler ist so konstruiert, daß er mit einer bestimmten Menge an rohem Phthalsäureanhydrid beladen werden kann. Nach dem Beladen wird die Entladung durchgeführt, indem man die beiden Umschaltkühler vom Gasstrom trennt und sie erwärmt, bis das rohe Phthalsäureanhydrid von den Rippenrohren wegschmilzt. Das rohe Phthalsäureanhydrid wird im Behälter für rohes Phthalsäureanhydrid gesammelt, von wo es kontinuierlich in den Reinigungsabschnitt gepumpt wird.

Die Umschaltkühler werden durch ein elektronisches Zeitgebungs- und Überwachungssystem in einer vorher bestimmten Folge gekühlt und erwärmt, so daß während eines vollständigen Zyklus jeder Umschaltkühler einmal be- und entladen wird.

Das nach der Desublimation verbleibende Restgas enthält noch geringe Mengen an Produkt sowie vorwiegend Nebenprodukte.

Die kontinuierliche Reinigung von Phthalsäureanhydrid kann auf übliche Weise durch Destillation vorgenommen werden. Vor der Destillation kann das rohe Phthalsäureanhydrid einer Wärmebehandlung unterzogen werden. Diese Vorbehandlung dient zur Dehydrierung von etwaiger während der Desublimation gebildeten Phthalsäure sowie zur Umwandlung von Nebenprodukten in Verbindungen, die bei der Destillation abtrennbar sind. Die Zugabe von Natriumcarbonat während der Vorbehandlung kann die Farbstabilität des reinen Phthalsäureanhydrids verbessern, indem man eine Polymerisation von Aldehyden mit MA und Phthalsäureanhydrid einleitet.

Beispiel

Ein handelsüblicher Reaktor mit 1800 Rohre mit einem Durchmesser von 25 mm und einer Länge von 3 mm wurde zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid verwendet. Der Reaktor wies eine Höhe von 6 m und einen Durchmesser von 2,3 m auf. Das System war mit einem ungekühlten Nachreaktor ausgerüstet, der eine Höhe von 5 m und einen Durchmesser von 1,3 m aufwies. Vom Innenvolumen des Nachreaktors wurde 1 m³ für das Katalysatorbett verwendet. Als Katalysator wurde Vanadiumpentoxid eingesetzt. Das Einsatzmaterial bestand aus flüssigem o-Xylol mit einer Reinheit von mindestens 98 Gew.-%, das vor dem Hauptreaktor versprüht und mit Luft vermischt wurde. Die Reaktorbeladung betrug 80 g o-X/Nm³. Die Salzbadtemperatur betrug 385°C. Die Temperaturerhöhung gegenüber dem Nachreaktor betrug 21°C.

In der nachstehenden Tabelle sind die Analysenergebnisse für den Zustand vor und nach dem Nachreaktor zusammengestellt.

			% MA	% CA	% BA	% PA	% PHT
35	Beginn des Testansatzes	Vor dem Nachreaktor	2,55	0,60	0,32	95,45	0,51
		Nach dem Nachreaktor	3,17	0,40	0,36	95,91	0,06
40	Nach 1 Woche	Vor dem Nachreaktor	2,56	0,66	0,40	94,77	0,78
		Nach dem Nachreaktor	3,03	0,42	0,47	95,87	0,08
45	Nach 2 Wochen	Vor dem Nachreaktor	2,54	0,62	0,43	94,64	0,89
		Nach dem Nachreaktor	2,70	0,41	0,43	96,29	0,08

MA = Maleinsäureanhydrid, CA = Citraconsäure,
BA = Benzoessäure, PA = Phthalsäureanhydrid,
PHT = Phthalid

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch eine katalytische Gasphasenoxidation von o-Xylol oder Naphthalin in Gegenwart eines Katalysators, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Umsetzung in mindestens zwei getrennten Reaktoren durchgeführt wird, wobei es sich beim ersten Reaktor um einen salzgekühlten Hauptreaktor handelt und es sich beim zweiten Reaktor um einen Nachreaktor ohne Kühleinrichtung handelt, der den gleichen Katalysator wie der erste Reaktor oder einen unterschiedlichen Katalysator enthält, wobei der Einsatzmaterialstrom in den Nachreaktor nur aus dem gasförmigen ausströmenden Produkt aus dem ersten Reaktor besteht und der Gasstrom im zweiten Reaktor von oben nach unten ohne Salzbadkühlung erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Kühler zwischen dem ersten Reaktor und dem zweiten Reaktor angeordnet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1-2, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Katalysator ein auf einen Träger aufgebracht



DE 198 07 018 A 1

Vanadiumoxid- oder Titandioxid-Katalysator in Form von Ringen mit einem Durchmesser von 7–8 mm und einer Länge von 10–80 mm verwendet wird.

4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Hauptreaktor bei Unter-oxidationsbedingungen so betrieben wird, daß der Gehalt an o-Xylol im ausströmenden Produkt nicht mehr als 100 ppm beträgt.

5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß im Nachreaktor eine adiabatische Δ -Temperatur von 10–20°C eingehalten wird.

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur im Hauptreaktor 40–50°C unter der zur Durchführung der Reaktion ohne einen Nachreaktor erforderlichen optimalen Temperatur liegt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



- Leerseite -